

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie



Krystaly křemene z různých míst na světě

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Co byste měli po dnešní přednášce umět:

- vědět a vlastními slovy vysvětlit pojmy elementární buňka, krystalová mříž, translační symetrie, hmotná báze
- porovnat bodovou a prostorovou grupu (krystalu)
- vysvětlit a na příkladě ukázat důsledky zavedení translační symetrie v krystalech
- popsat různé metody růstu a přípravy krystalických látek (polykrystalických, monokrystalických)
- vysvětlit, jak struktura látky ovlivňuje její fyzikální vlastnosti, včetně ukázky aplikace Neumannova, Voigtova a Curieova principu



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie



Georg Bauer Agricola
(1494 - 1555)

De Re Metallica Libri XII – základy mineralogie (nerosty popisovány podle barvy, hmotnosti, lesku, chuti, průzračnosti a vnějšího vzhledu)



Johann Kepler
(1571-1630)

Strena seu de nive sexangula
(Novoroční dárek čili o hexagonálním sněhu, 1611)

nejtěsnější uspořádání koulí, koordinační číslo, neměnnost úhlů rovin a hran sněhových vloček, stavba vloček z kulových částic vody

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie



Niels Stensen
(1638-1686)

zákon o stálosti úhlů

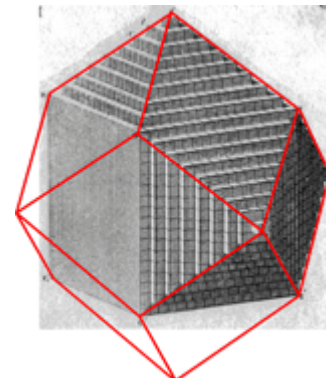


René J. Haüy
(1743-1822)

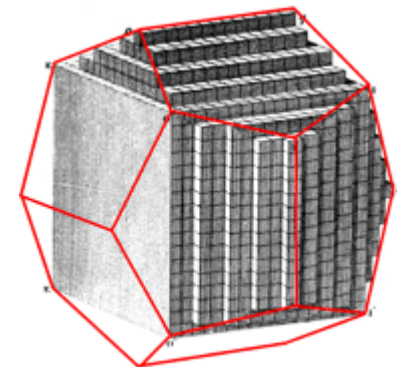
různé formy určité krystalické látky v sobě obsahují stejný primitivní tvar, jádro, předurčené přírodou



elementární (základní) buňka



Rhomb-dodecahedron



Pentagon-dodecahedron

Translační symetrie

"Jak krystal vzniká nevíme. Jeho růst je však zcela pochopitelný. Neprobíhá zevnitř jako u rostlin, ale tím způsobem, že se na jeho vnější stěny ukládají jemné částice přinášené z vnějšku kapalinou."

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie



J.F.C. Hessel
(1796-1872)

vnější symetrie jakéhokoliv krystalu musí odpovídat jedné z **32** oddělení (**tříd**) **symetrie** (bodové grupy krystalu)



Auguste Bravais
(1811-1863)

14 typů prostorových mříží



J.Š. Fjodorov
(1853-1919)



A. Schoenflies
(1853-1928)

230 způsobů “uložení” atomů v prostorové mřížce (prostorových grup)

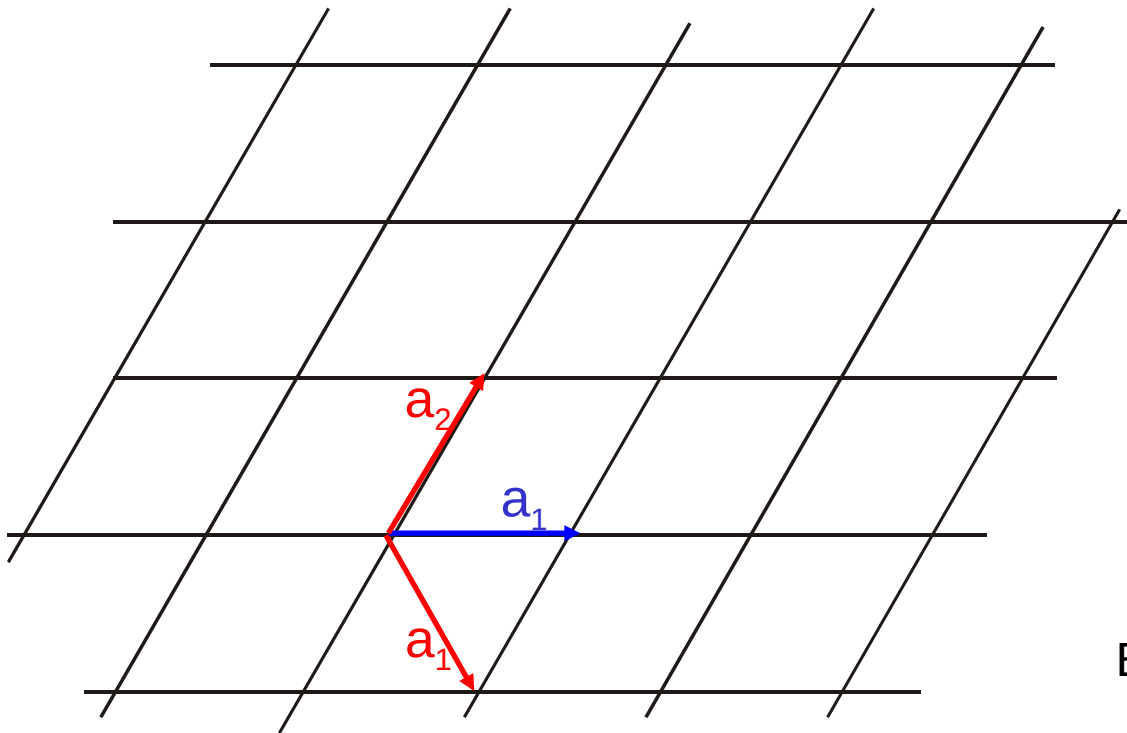
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie krystalů

periodické opakování základní buňky/mřížky

struktura = mříž + hmotná báze

mřížový bod $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \dots + n_m \vec{a}_m$



| D | m | |
|----|----|------------------------------|
| 3 | 3 | ... reálný krystal |
| 3 | 2 | ... tenká vrstva |
| 3 | 1 | ... kvantový drát, polymer |
| 2 | 2 | ... 2D krystalografie |
| 1 | 1 | ... 1D krystalografie |
| >3 | | ... kvazikrystaly |
| 3 | >3 | ... nesouměřitelné struktury |

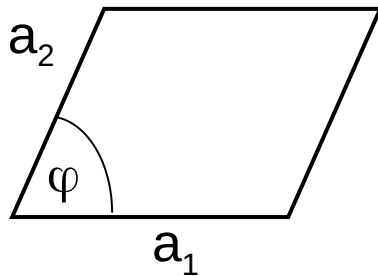
Bodová symetrie prázdné mřížky určuje
krystalografickou soustavu

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

$$a_1 \neq a_2$$

φ obecný



prvky symetrie: $E, i \equiv C_2$

grupa symetrie: C_i

monoklinická mřížka

$$a_1 \neq a_2$$
$$\varphi = 90^\circ$$



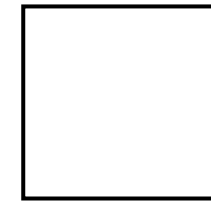
prvky symetrie: $E, i,$

$$\sigma_x, \sigma_y$$

grupa symetrie: C_{2v}

pravoúhlá mřížka

$$a_1 = a_2$$
$$\varphi = 90^\circ$$



prvky symetrie: $E, i, C_4,$

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_d, \sigma_{d'}$$

grupa symetrie: C_{4v}

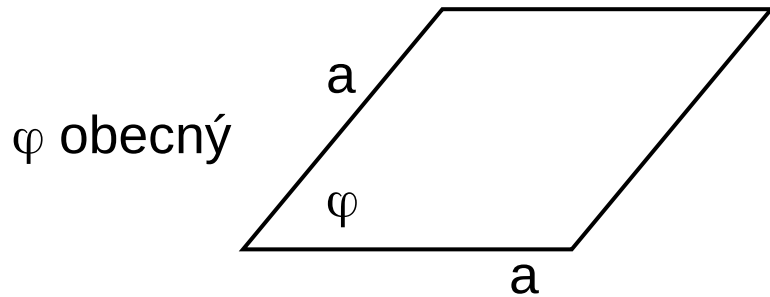
čtvercová mřížka

mřížky jsou primitivní P

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

$$a_1 = a_2$$

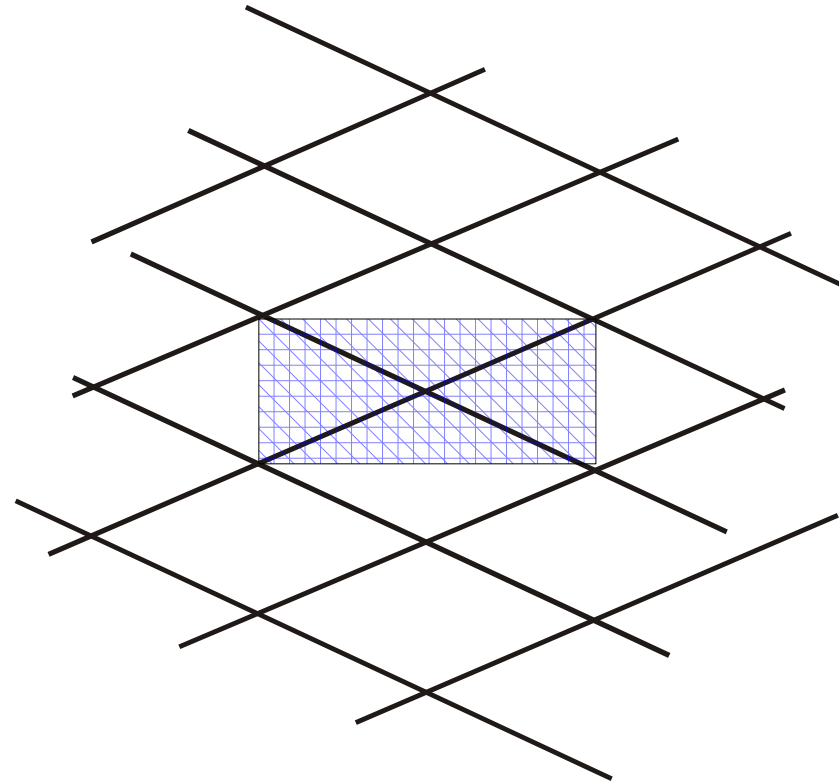


prvky symetrie: E, i, σ_x, σ_y

grupa symetrie: C_{2v}

pravoúhlá mřížka

I



Definice: každá prázdná mřížka různého typu příslušející k jedné soustavě je
Bravaisova mřížka

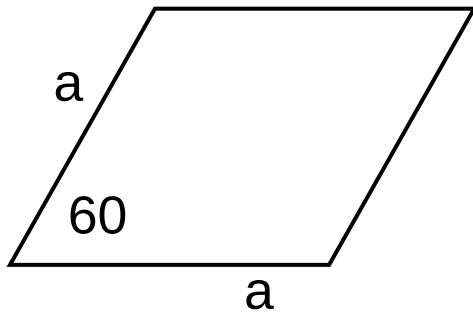
(různé typy čtvercových/kubických mříží)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

$$a_1 = a_2$$

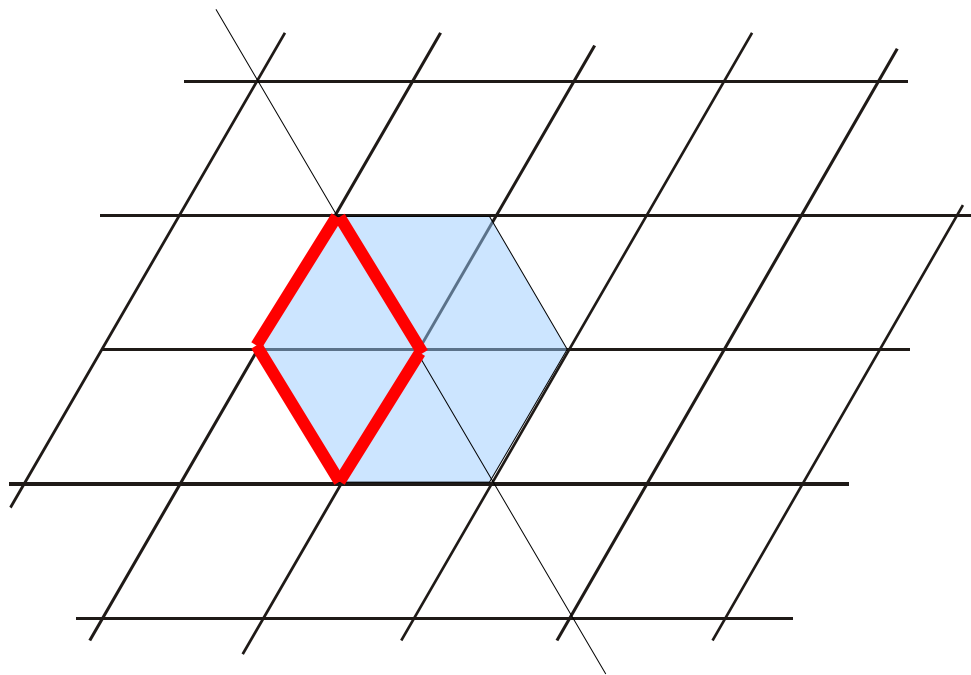
$$\varphi = 60^\circ$$



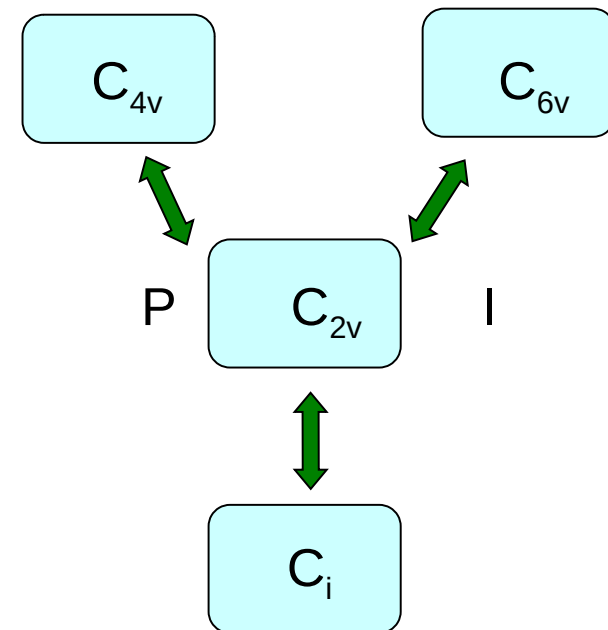
prvky symetrie: E, i, C_6 , C_3 , šest σ

grupa symetrie: C_{6v}

hexagonální mřížka P



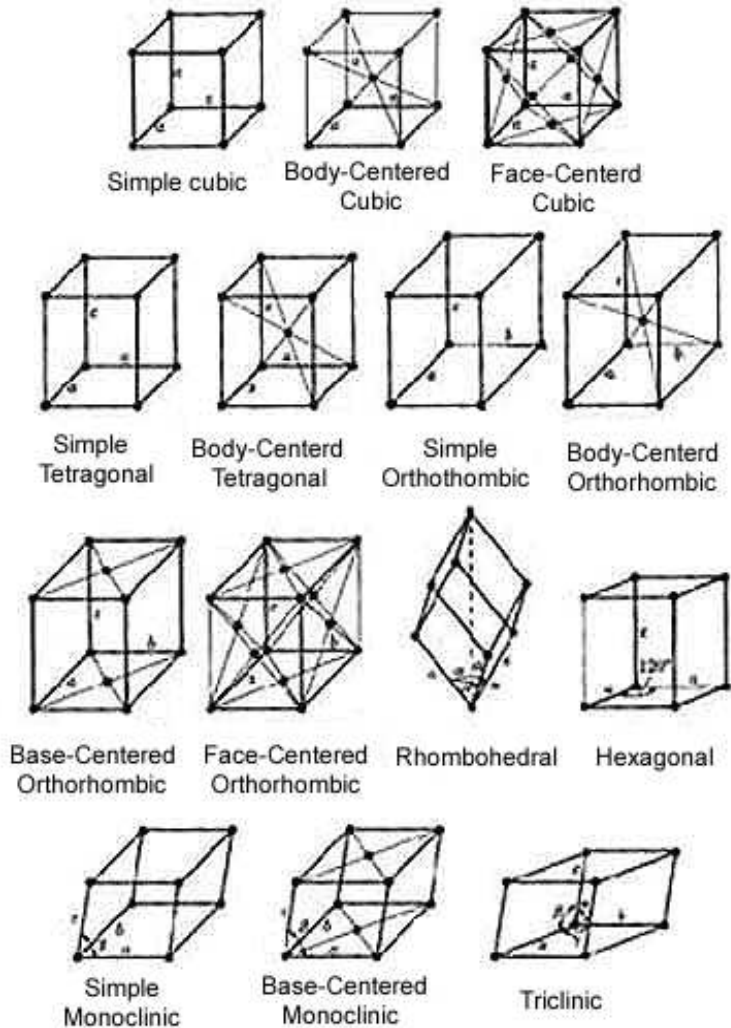
Soustavy ve 2D



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

Bravaisovy mřížky ve 3D



$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
 triklinická soustava P C_i

$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$

monoklinická P, A C_{2h}

$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

ortorombická P, A, I, F D_{2h}

$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

hexagonální P D_{6h}

$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$

trigonální R D_{3d}

$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

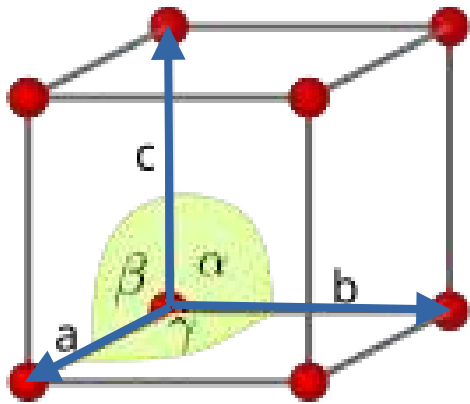
tetragonální P, I D_{4h}

$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

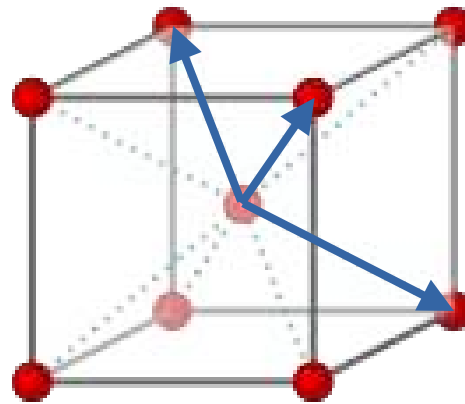
kubická P, I, F O_h

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Bravaisovy kubické mřížky

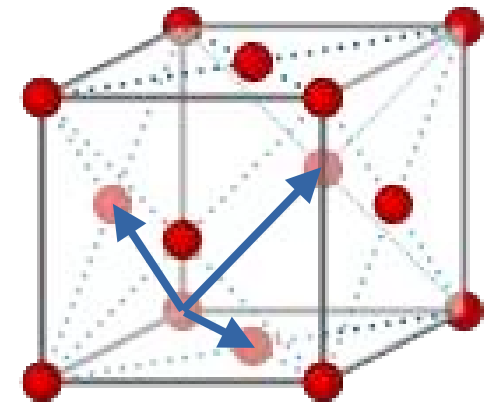


primitivní



prostorově

centrovaná



plošně

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \dots + n_m \vec{a}_m$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

Úplná symetrie krystalu je dána prostorovou grupou.

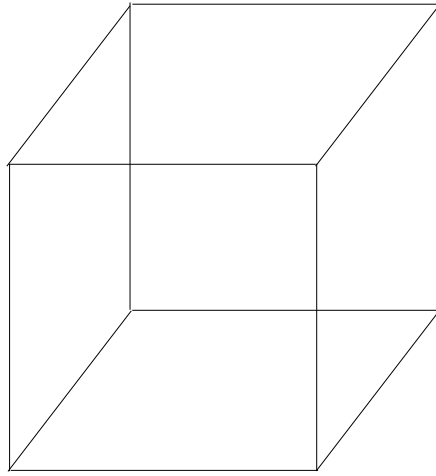
| | 3D | 2D |
|---------------------|-----|----|
| krystalové soustavy | 7 | 4 |
| Bravaisovy mřížky | 14 | 5 |
| bodové grupy | 32 | 10 |
| prostorové grupy | 230 | 17 |

$$32 = 7 \text{ (tetrag.)} + 5 \text{ (kub.)} + 7 \text{ (hex.)} + 5 \text{ (trig.)} + 3 \text{ (ortoromb.)} + 3 \text{ (monokl.)} + 2 \text{ (trikl.)}$$

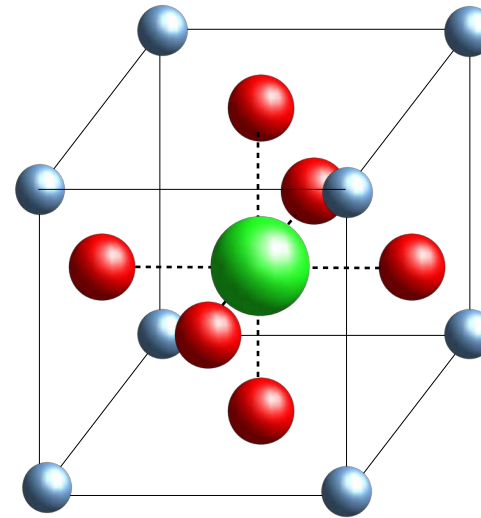
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

Úplná symetrie krystalu je dána prostorovou grupou.



mříž



hmotná báze

krystal je trojrozměrně periodický (opakování základního vzoru – elementární buňky)

TRANSLAČNÍ SYMETRIE

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

triklinická soustava $P \quad C_i$

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$$

monoklinická $P, A \quad C_{2h}$

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ortorombická $P, A, I, F \quad D_{2h}$

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

hexagonální $P \quad D_{6h}$

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$$

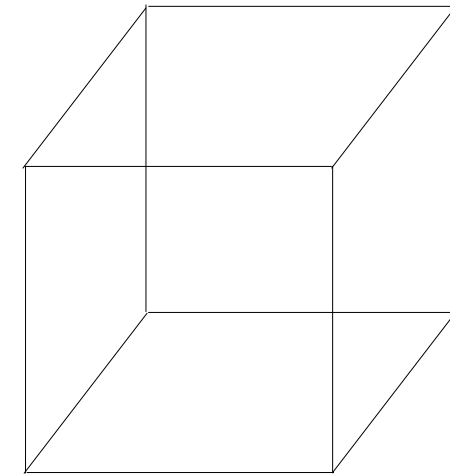
trigonální $R \quad D_{3d}$

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

tetragonální $P, I \quad D_{4h}$

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

kubická $P, I, F \quad O_h$



mříž

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

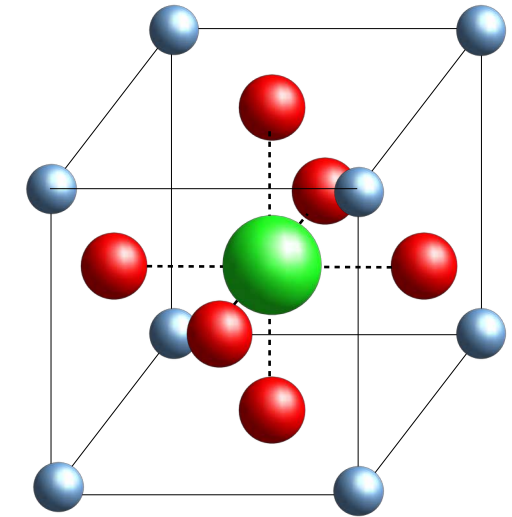
Monoclinic $2/m$ $P 1 2_1/c 1$ No. 14 $P 2_1/c$
 C_{2h}^5

Origin at $\bar{1}$; unique axis b 2ND SETTING

| Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry | Co-ordinates of equivalent positions | Conditions limiting possible reflections |
|---|---|---|
| 4 e 1 | $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$ | General: hkl : No conditions $h0l$: $l = 2n$ $0k0$: $k = 2n$ |
| 2 d $\bar{1}$ | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$ | Special: as above, plus hkl : $k + l = 2n$ |
| 2 c $\bar{1}$ | $0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0.$ | |
| 2 b $\bar{1}$ | $\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$ | |
| 2 a $\bar{1}$ | $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$ | |

Symmetry of special projections

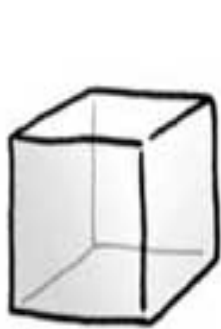
(001) pgm ; $a' = a, b' = b$ (100) pgg ; $b' = b, c' = c$ (010) $p2$; $c' = c/2, a' = a$



hmotná báze

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie



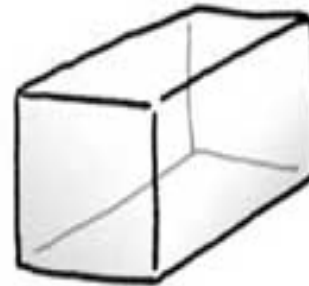
cubic



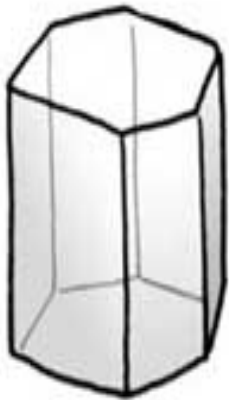
tetragonal



triclinic



orthombic



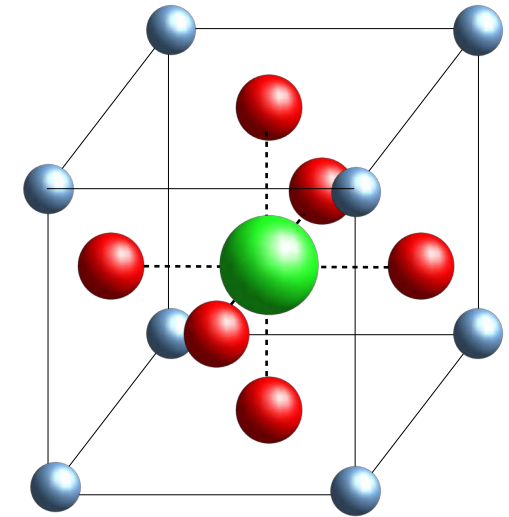
hexagonal



monoclinic



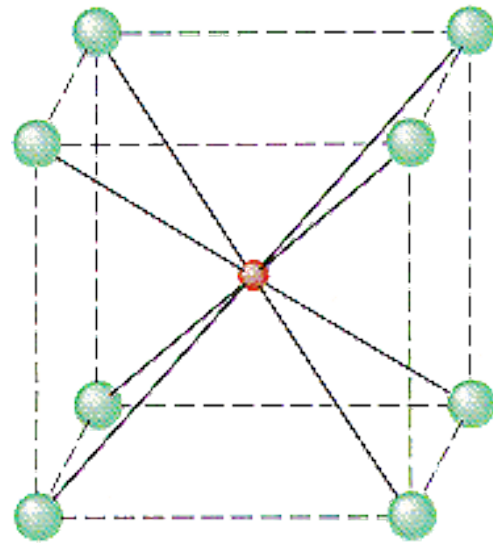
trigonal



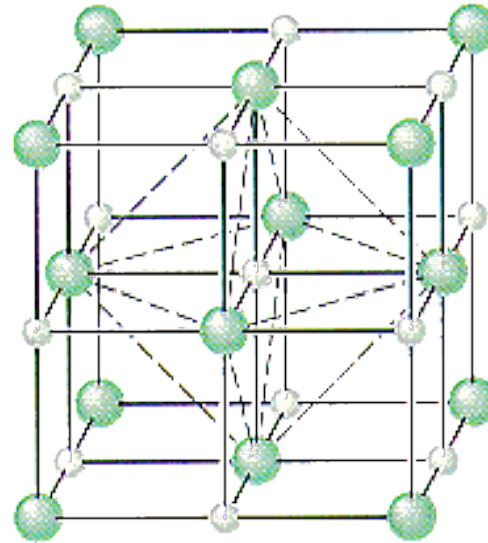
hmotná báze

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

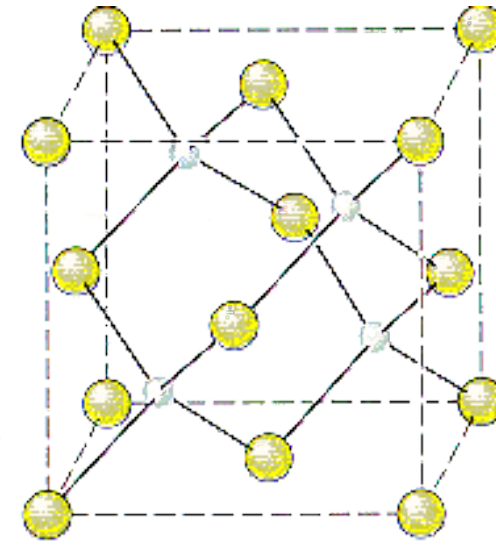
základní strukturní typy



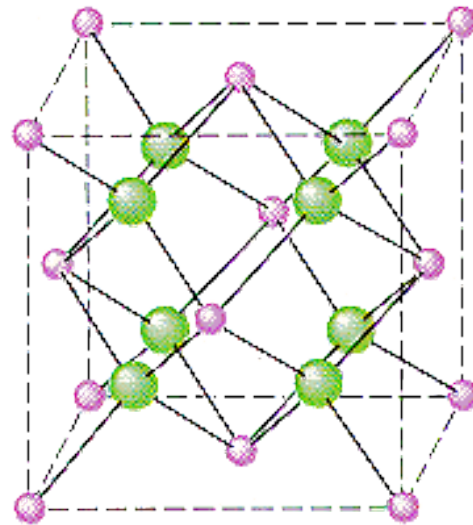
CsCl



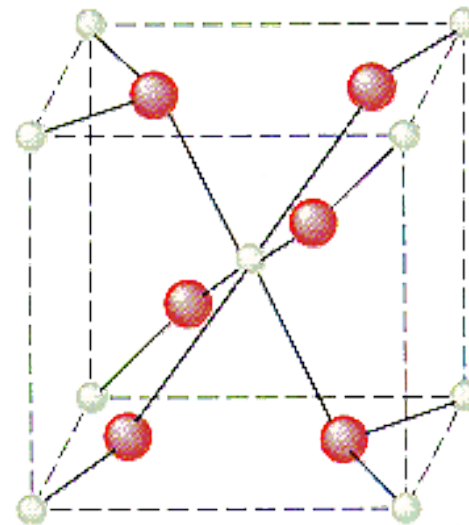
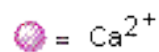
NaCl



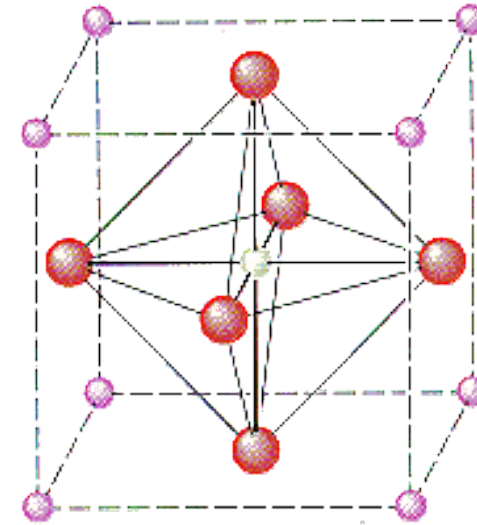
Zinc blende (cubic ZnS)



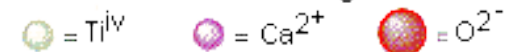
Fluorite (CaF₂)



Rutile (TiO₂)



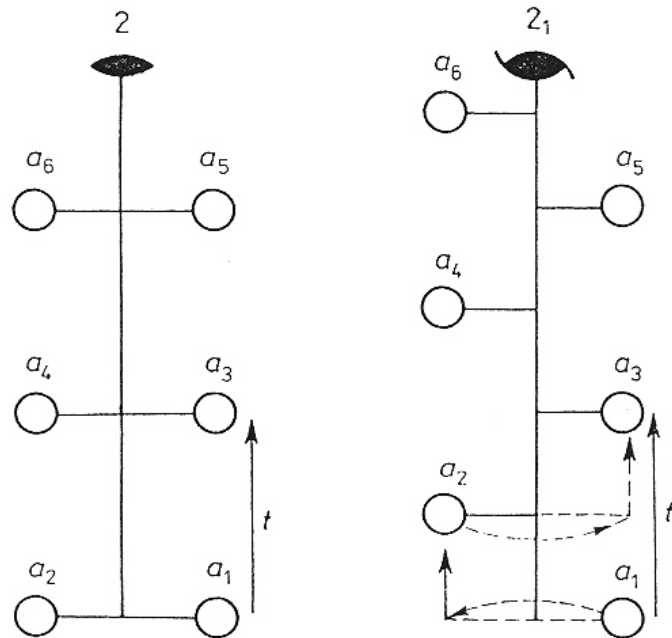
Perovskite (CaTiO₃)



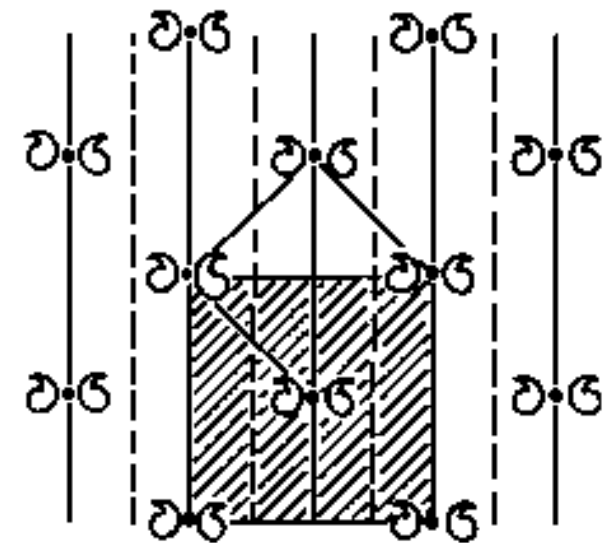
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie – další prvky symetrie

rotace+translace



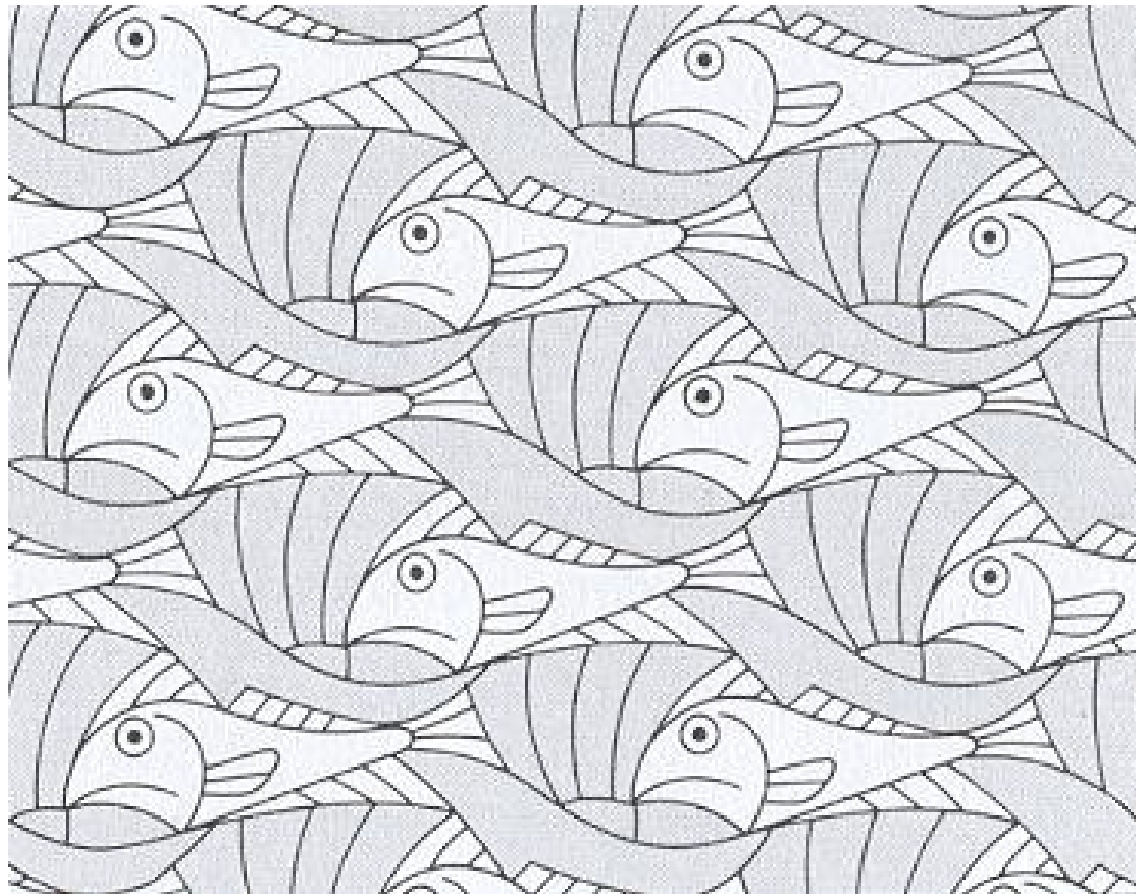
zrcadlení+translace



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie – další prvky symetrie

nalezněte opakující se motiv (2D elementární mříž)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie – další prvky symetrie

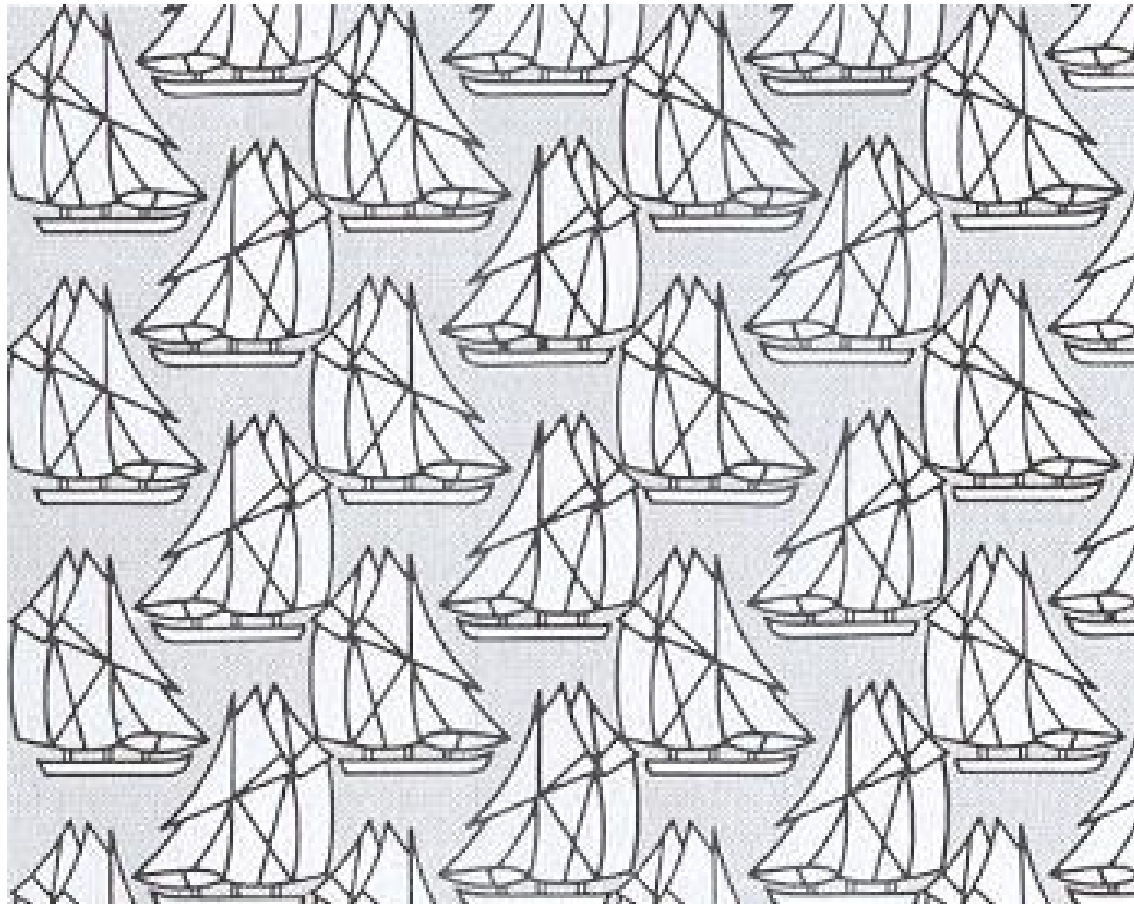
nalezněte opakující se motiv (2D elementární mříž)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

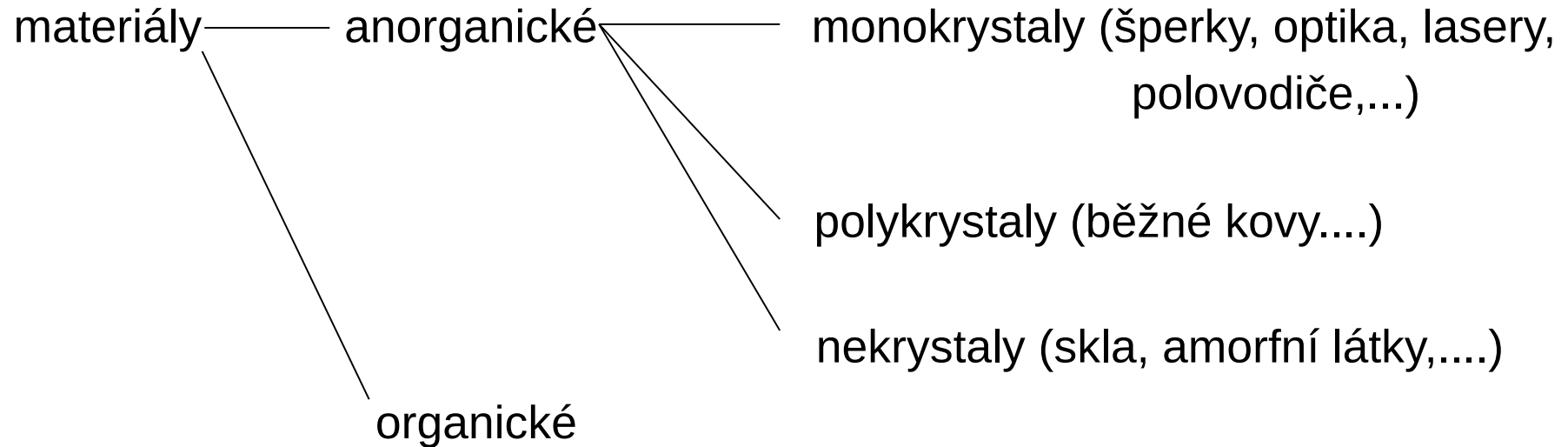
popis symetrie – další prvky symetrie

nalezněte opakující se motiv (2D elementární mříž) a skluzovou rovinu:



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Krystaly kolem nás

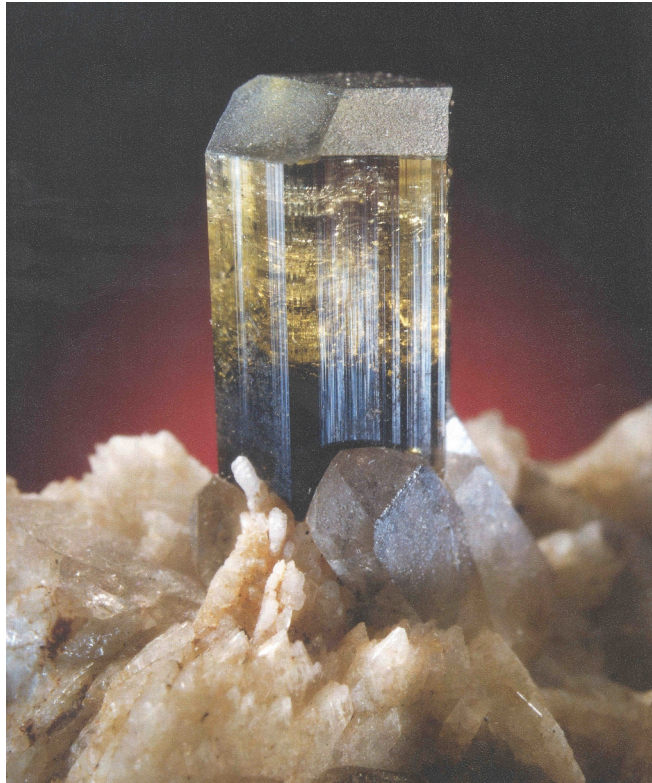


reálný krystal: defekty (vakance, příměsové atomy, dislokace,)
povrch !!

přírodní materiály, uměle připravené materiály

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Krystaly kolem nás

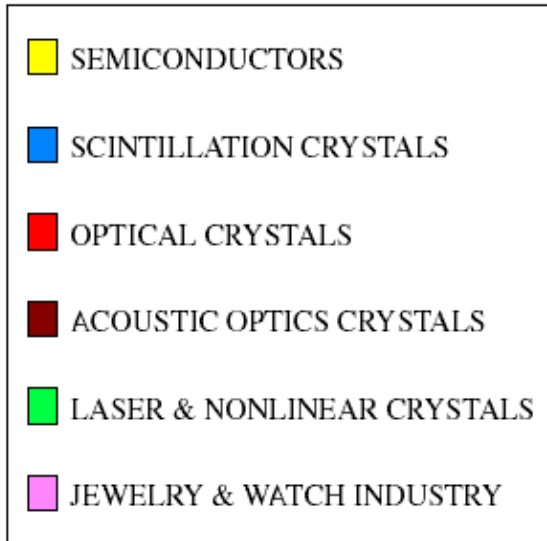
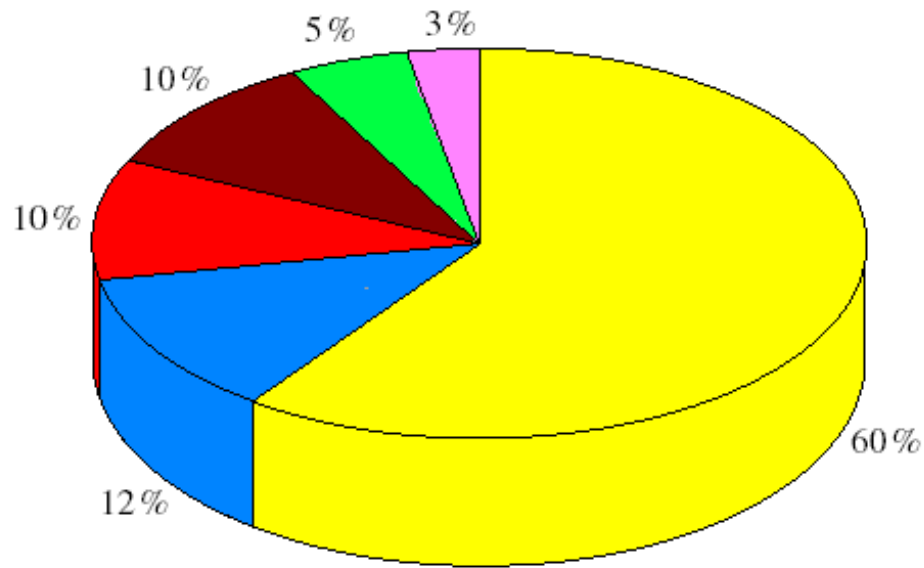


jak poznat krystal: klasicky (mineralogie), štěpnost, anizotropie vlastností (optické, elastické, elektrické,....)

difrakce → uspořádání atomů

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Krystaly kolem nás



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

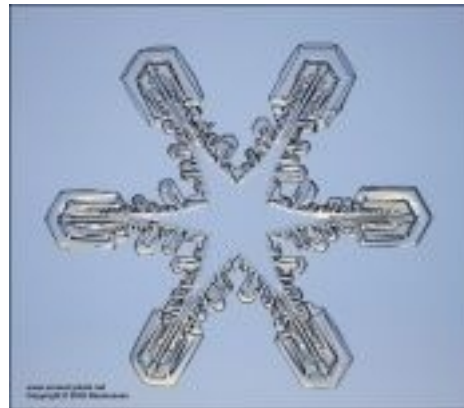
“Výroba” krystalů

z plynu

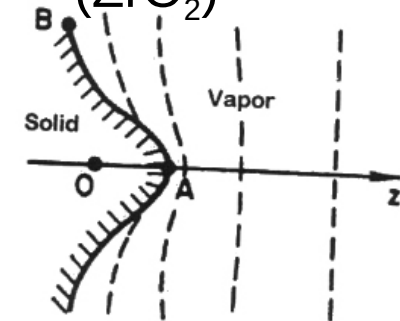
sněhové vločky

(Patricia Rasmussen,

www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/)



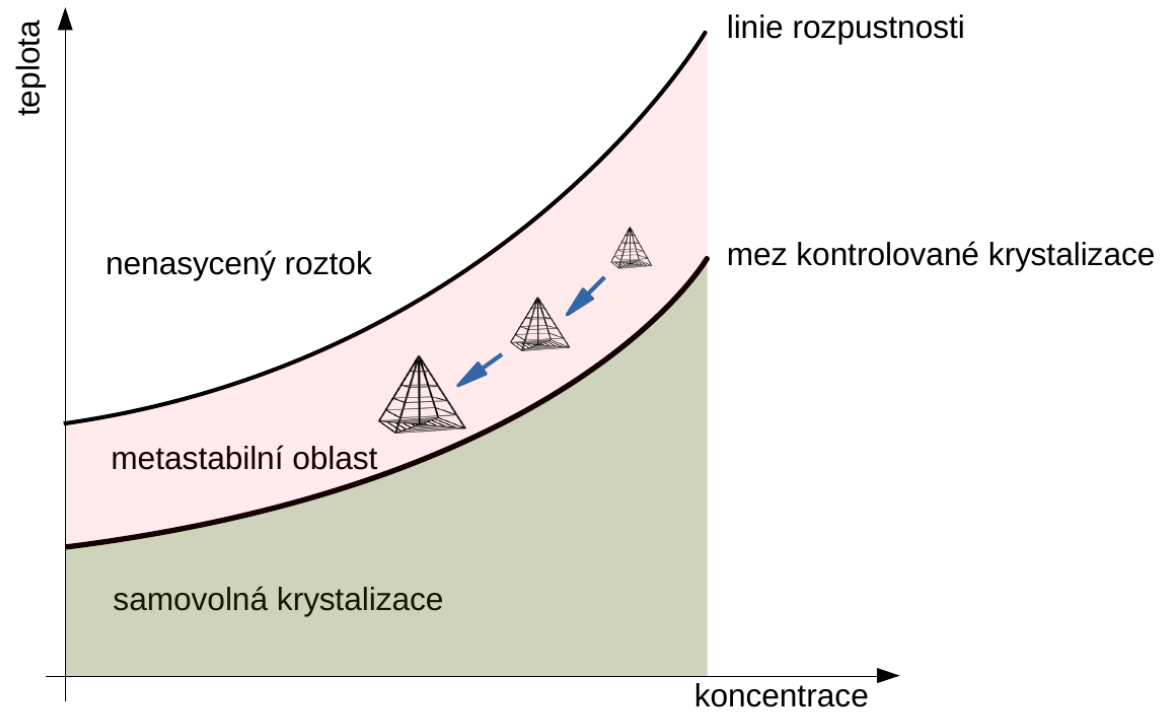
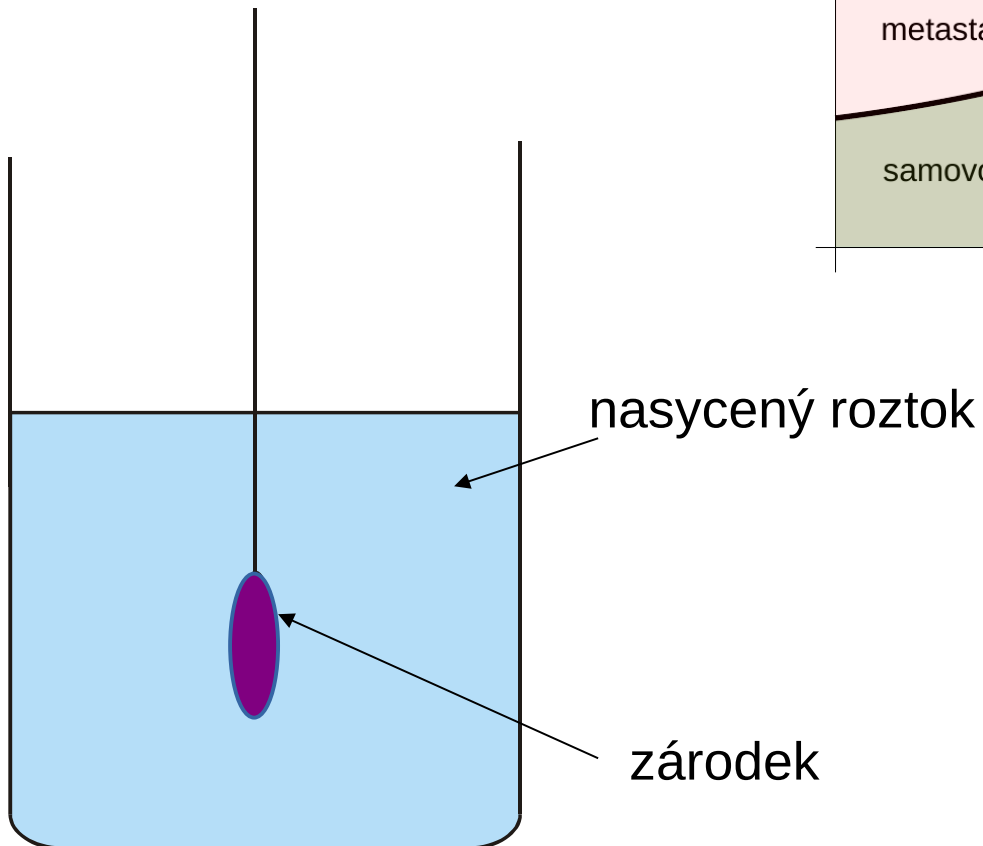
dendritický růst
(ZrO_2)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

“Výroba” krystalů

z roztoku



nasycený roztok postupně zahušťujeme (např. odpařováním),
→ přesycený roztok,
ze zárodku se rozrůstá krystal
např. sůl

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



vznik amalgámu stříbra
a růst krystalů stříbra

Dianin strom



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

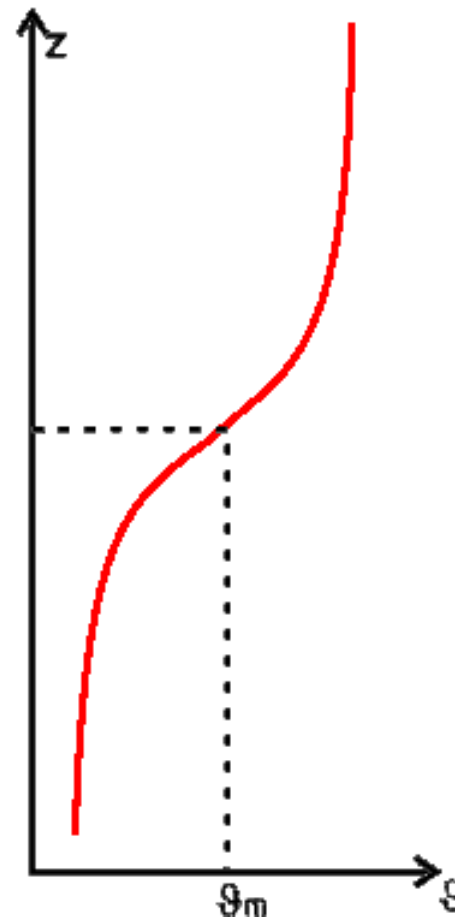
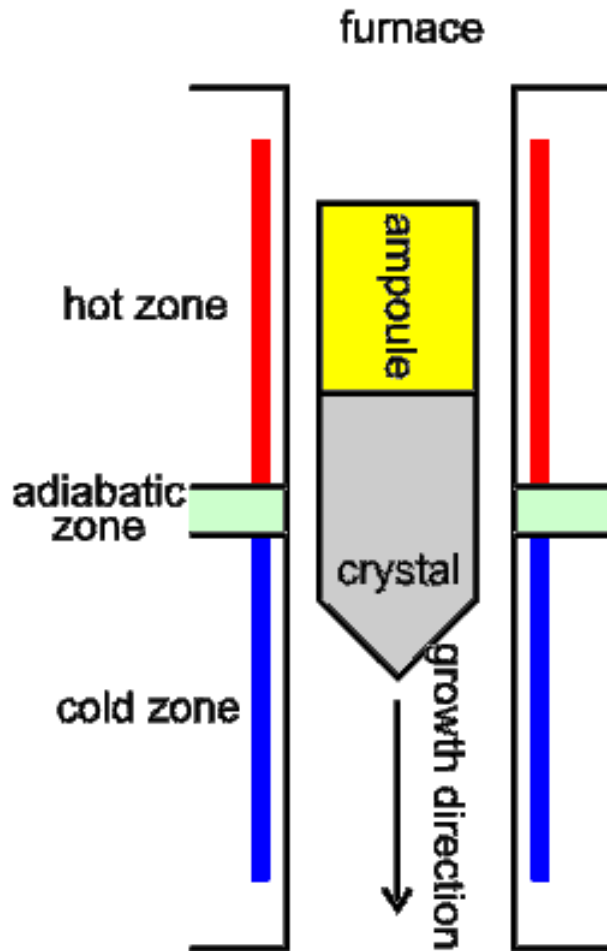


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

“Výroba” krystalů

Bridgmanova
metoda

Např.
mnohé intermetalické skoučeny



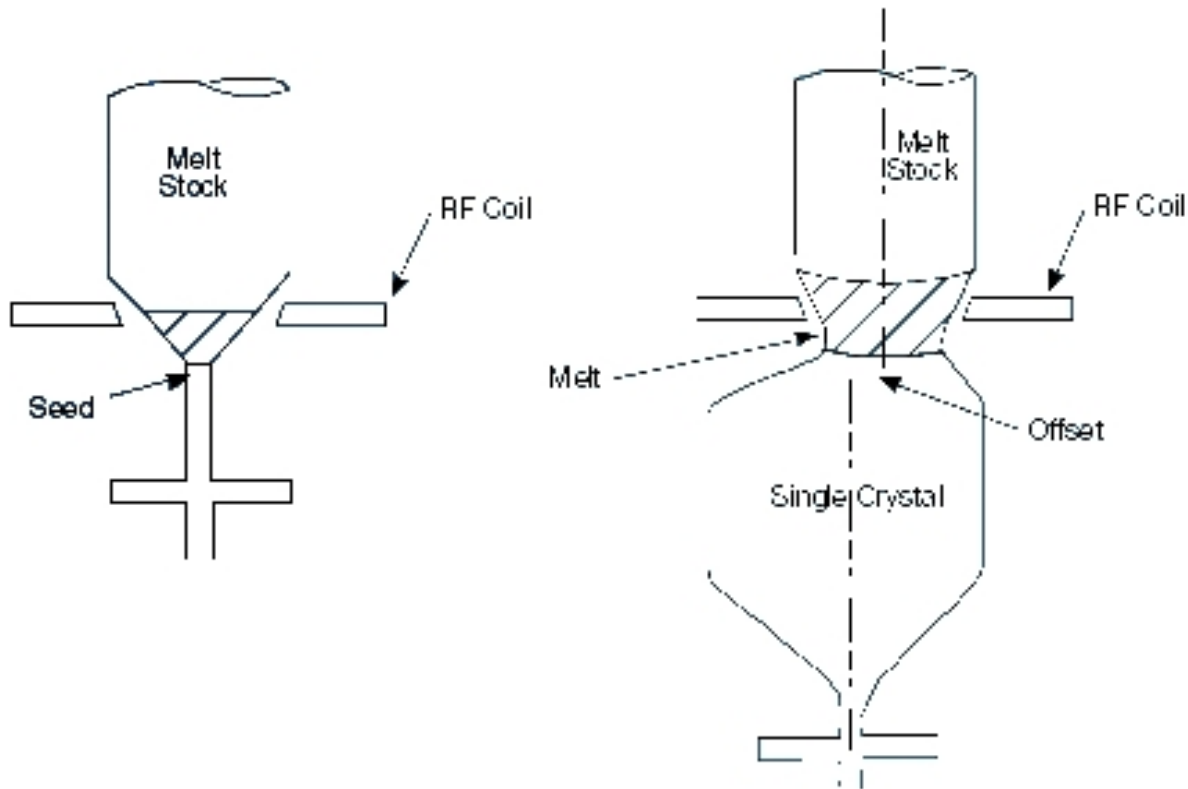
Atomová fyzika a elektronová struktura látek



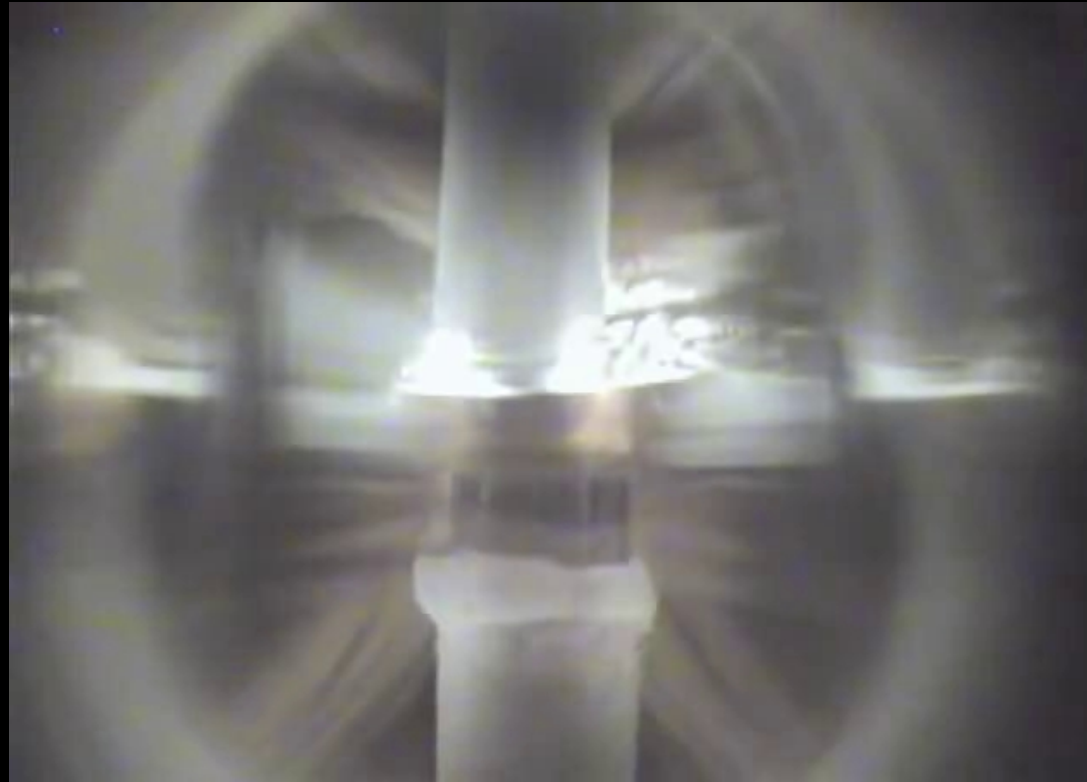
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

“Výroba” krystalů

zonální tavba



Atomová fyzika a elektronová struktura látek



růst krystalu Fe₃O₄ (magnetitu)

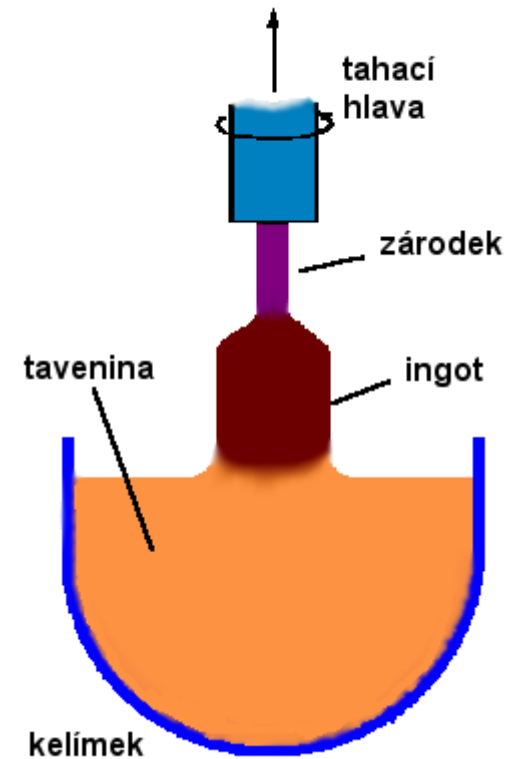
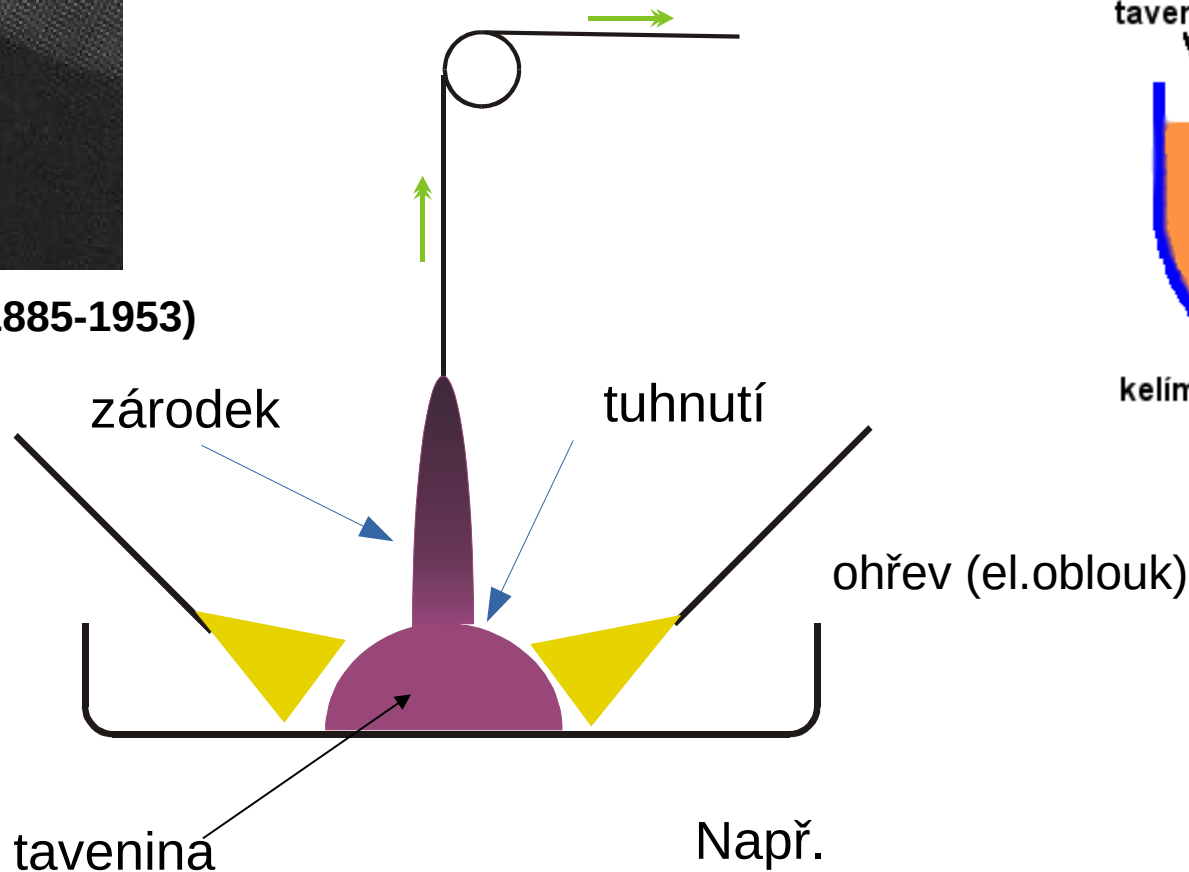
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

“Výroba” krystalů



Jan Czochralski (1885-1953)

Czochralského metoda



Např.
mnohé kovy: Si
intermetalické sloučeniny (CeRu_2Si_2)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Czochralského metoda

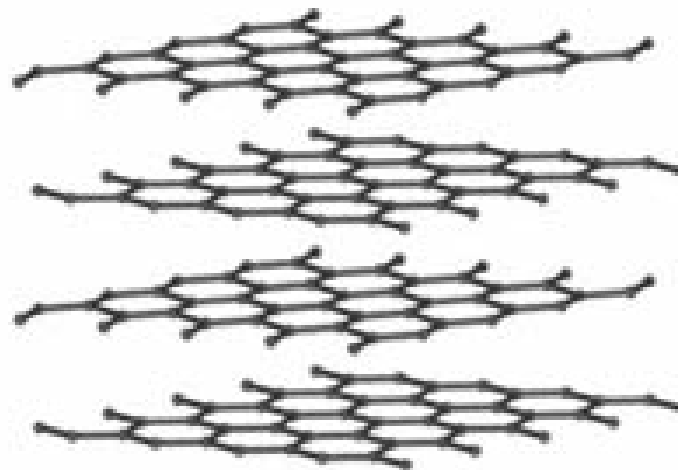
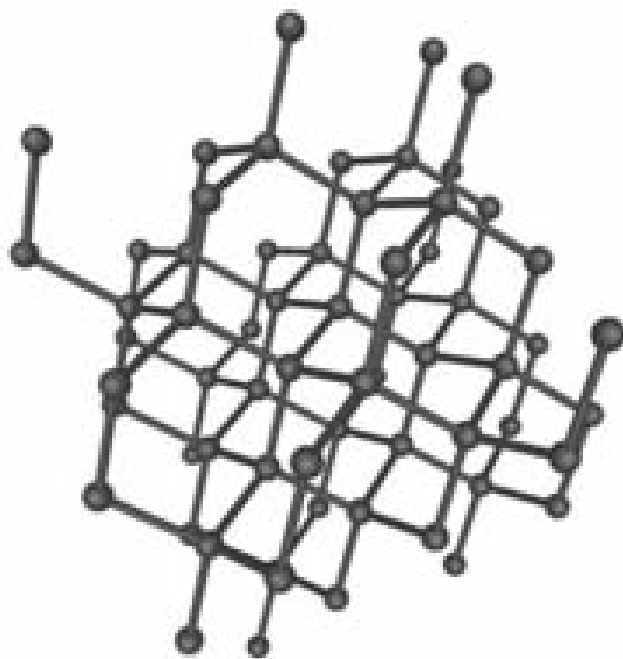


Jan Czochralski (1885-1953)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

skalár - hmotnost, teplo, objem

vektor - elektrické, magnetické pole, gradient teploty

tenzor - deformace, napětí, ...

$$\Delta \vec{P} = \vec{p} \Delta T$$

pyroelektrický jev

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E}$$

Ohmův zákon

$$\begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

$$\begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11} E_1 & \vec{E} &= (E_1, 0, 0) \\ j_2 &= \sigma_{12} E_2 & \vec{j} &\parallel \vec{E} \\ j_3 &= \sigma_{13} E_3 \end{aligned}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

hodnota fyzikální veličiny v daném směru

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E} \qquad p_i = \sum_k T_{ik} q_k$$

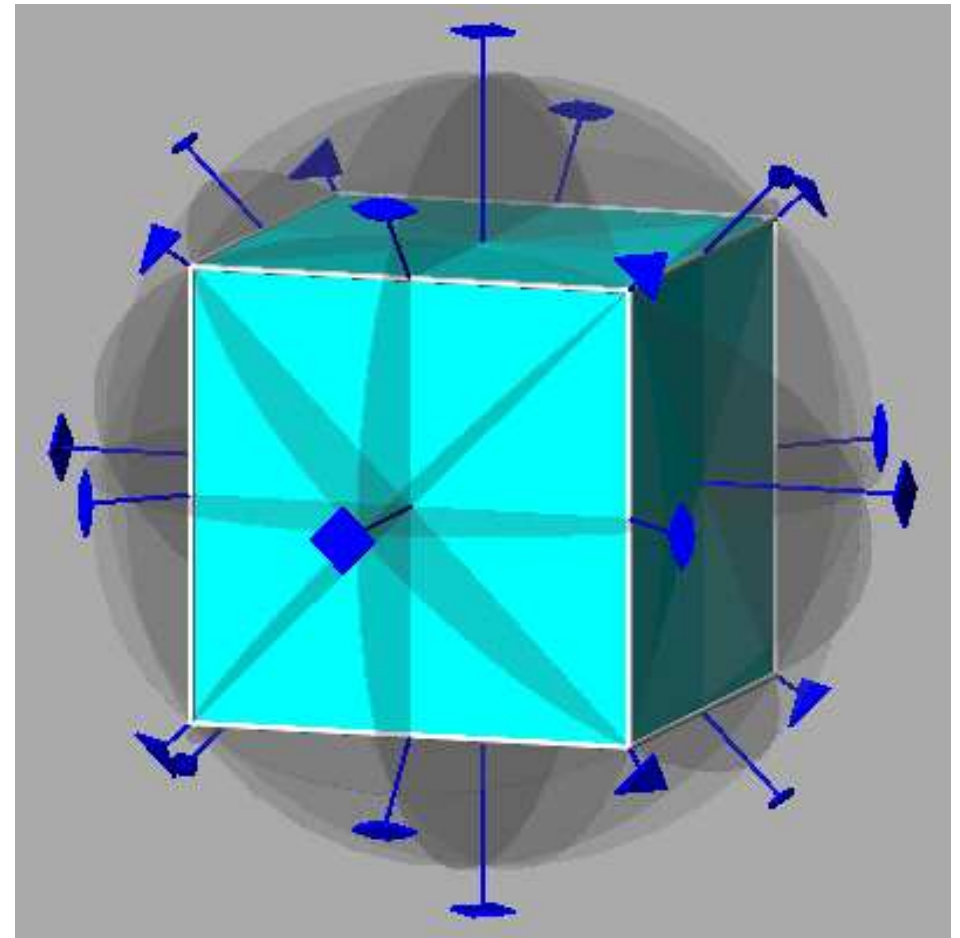
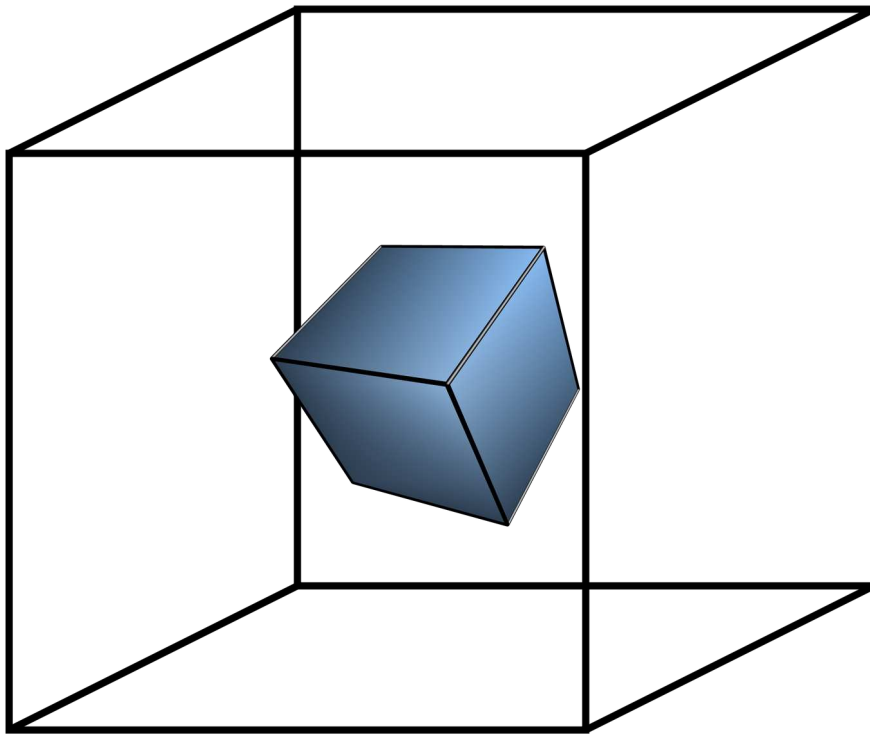
$$[T]_{\vec{q}} = \frac{p^{\parallel}}{q} \qquad p^{\parallel} = \vec{p} \cdot \vec{e}_{\vec{q}}$$

$$[T]_{\vec{q}} = \sum_i \sum_k c_i T_{ik} c_k$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

Neumannův princip: Fyzikální vlastnost má symetrii stejnou nebo vyšší, než je bodová symetrie krystalu.

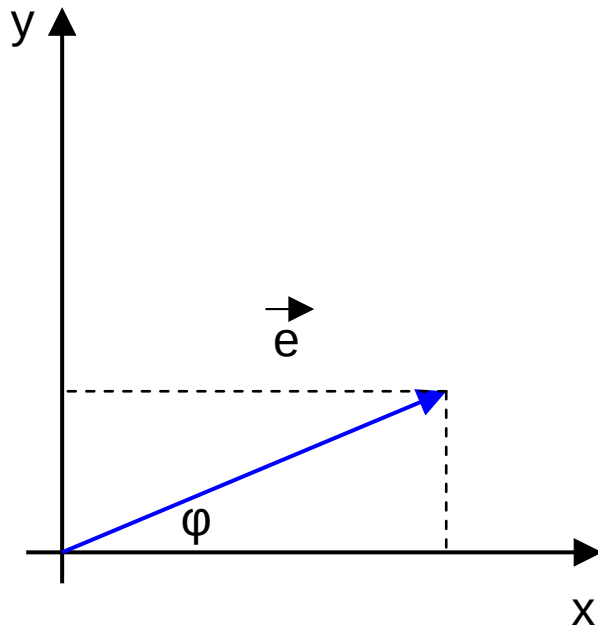


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

Voigtův princip: Tenzor žádné fyzikální veličiny se nesmí změnit při jakékoliv operaci bodové grupy symetrie krystalu.

$$[T]_{\vec{q}} = \sum_i \sum_k c_i T_{ik} c_k$$



$$\begin{aligned} x_e &= 1 \cdot \cos(\varphi) &= c_1 \\ y_e &= 1 \cdot \cos(90 - \varphi) &= c_2 \end{aligned}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

Voigtův princip: Tenzor žádné fyzikální veličiny se nesmí změnit při jakékoliv operaci bodové grupy symetrie krystalu.

např. dvojčetná osa podél osy y

$$c'_1 = -c_1 \quad c'_2 = c_2 \quad c'_3 = -c_3$$

$$[T]_{\vec{q}} = \sum_i \sum_k c_i T_{ik} c_k \quad (\text{T je symetrický})$$

$$[T]_q = T_{11}c_1^2 + T_{22}c_2^2 + T_{33}c_3^2 + 2T_{12}c_1c_2 + 2T_{13}c_1c_3 + 2T_{23}c_2c_3$$

$$[T]_{q'} = T_{11}c_1^2 + T_{22}c_2^2 + T_{33}c_3^2 - 2T_{12}c_1c_2 + 2T_{13}c_1c_3 - 2T_{23}c_2c_3$$



$$T_{12} = T_{23} = 0$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

Voigtův princip: Tenzor žádné fyzikální veličiny se nesmí změnit při jakékoliv operaci bodové grupy symetrie krystalu.

triklinická (6)
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

obecný elipsoid, ε_{ik} libovolné

monoklinická (4)
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_{22} & 0 \\ & & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon_{11}x_1^2 + \varepsilon_{22}x_2^2 + \varepsilon_{33}x_3^2 + 2\varepsilon_{13}x_1x_3 = 1$$

(dvojčetná osa podél osy x_2)

ortorombická (3)
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ & \varepsilon_{22} & 0 \\ & & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon_{11}x_1^2 + \varepsilon_{22}x_2^2 + \varepsilon_{33}x_3^2 = 1$$

(dvojčetné osy podél osy x_1, x_2, x_3)

hexagonální,
trigonální,
tetragonální (2)
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ & \varepsilon_{11} & 0 \\ & & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon_{11}(x_1^2 + x_2^2) + \varepsilon_{33}x_3^2 = 1$$

(rotační elipsoid)

kubická (1)
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ & \varepsilon_{11} & 0 \\ & & \varepsilon_{11} \end{pmatrix}$$

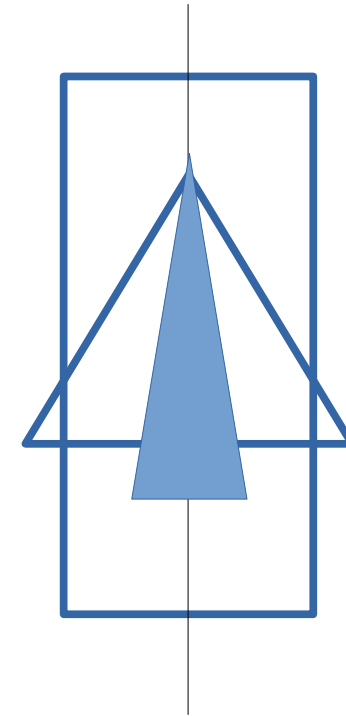
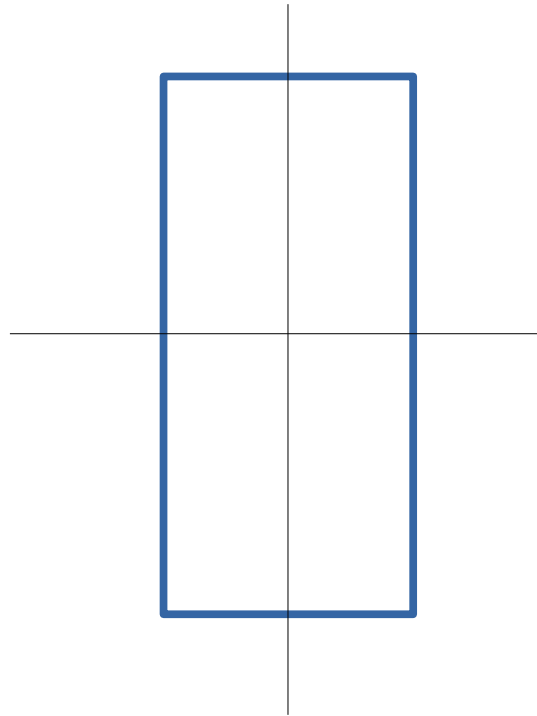
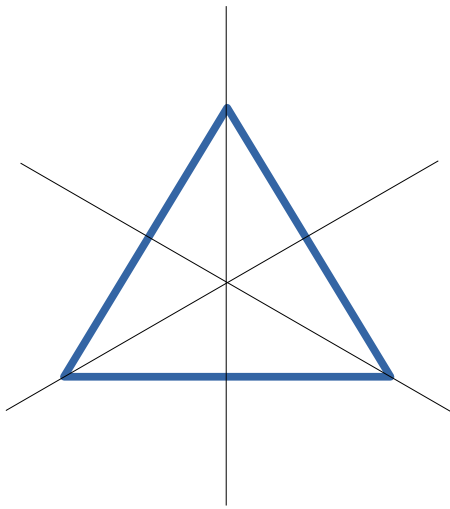
$$\varepsilon_{11}(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) = 1$$

(koule)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

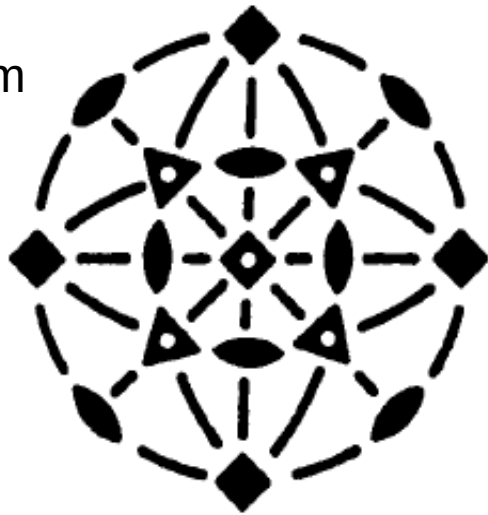
Curieův princip (superpoziční): Krystal změní svoji bodovou symetrii pod vlivem vnějšího působení tak, že zachová pouze ty prvky symetrie, které jsou společné s prvky symetrie působení.



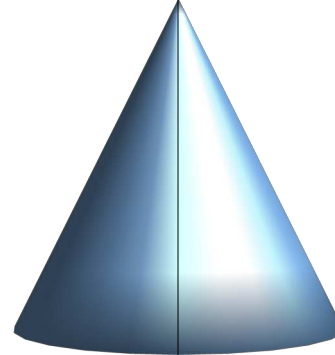
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

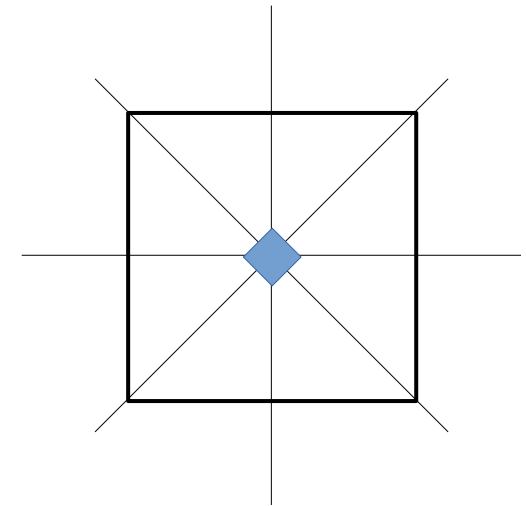
$m\bar{3}m$



C_{∞}



$\infty mmm \dots$



kubický k.

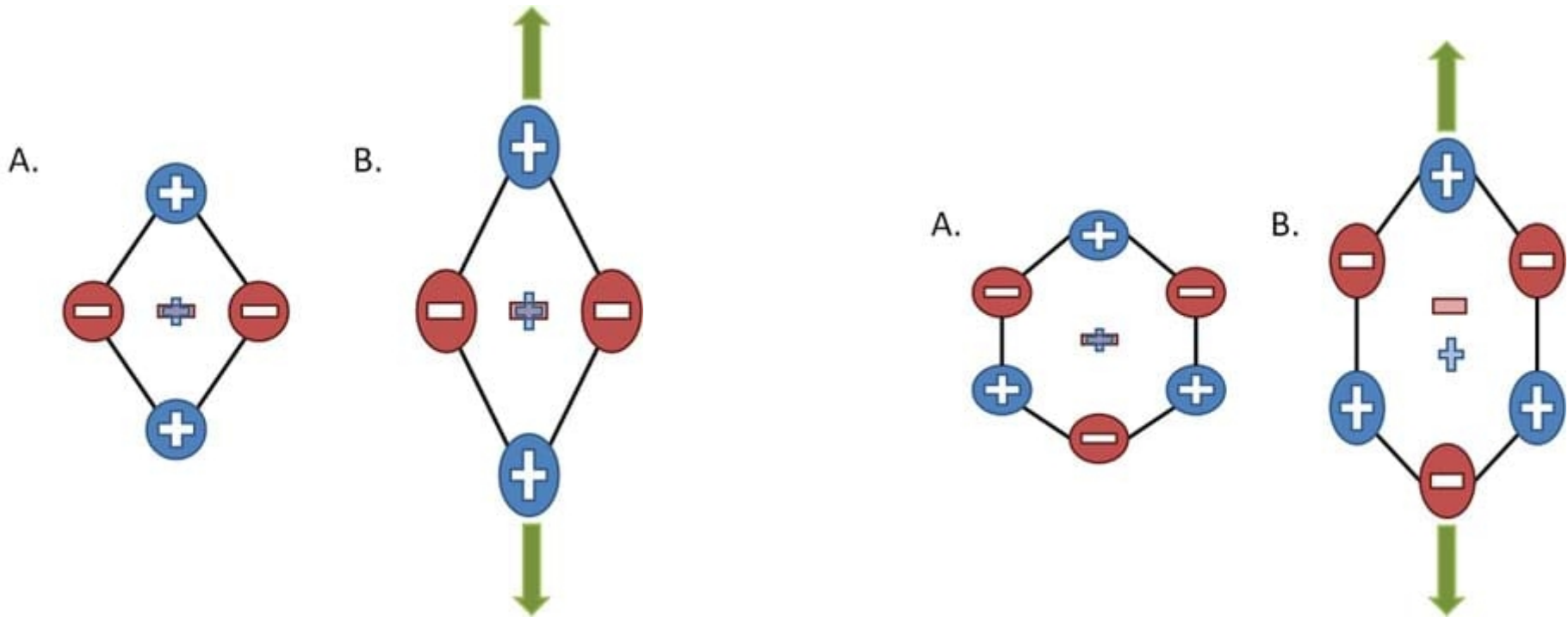


tetragonální k.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

Courieův princip (superpoziční): Krystal změní svoji bodovou symetrii pod vlivem vnějšího působení tak, že zachová pouze ty prvky symetrie, které jsou společné s prvky symetrie působení.



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

